UNIVERSITÉ D'ALGER
FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE D'ALGER

ANNÉE 1914 — N° 1

Etude et Comparaison
des
Différents Dosages de l'Acide Tartrique
dans les Vins

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

(Mention Pharmacie)

présentée et soutenue publiquement, le 3 Juillet 1914

PAR

François MOSCA

Interne des Services Hospitaliers (Alger 1907)
Interne provisoire des Hôpitaux (Alger 1908)
Pharmacien de Première Classe (Montpellier 1910)

Né à Noceta, le 20 Novembre 1882

MEMBRES DU JURY :

MM. **MALOSSE**, Professeur de Chimie médicale et Toxicologie. — *Président.*
HÉRAIL, professeur de matière médicale et thérapeutique. — *Juges.*
MALOSSE H., chargé des fonctions d'agrégé. — *Juges.*
MUSSO, chargé des fonctions d'agrégé. — *Juges.*

ALGER
PAPETERIE BACONNIER

1914

UNIVERSITÉ D'ALGER
FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE D'ALGER

ANNÉE 1914 — N° 1

Etude et Comparaison
des
Différents Dosages de l'Acide Tartrique
dans les Vins

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

(Mention Pharmacie)

présentée et soutenue publiquement, le 3 Juillet 1914

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PAR

François MOSCA

Interne des Services Hospitaliers (Alger 1907)
Interne provisoire des Hôpitaux (Alger 1908)
Pharmacien de Première Classe (Montpellier 1910)

Né à Noceta, le 20 Novembre 1882

MEMBRES DU JURY :

MM. **MALOSSE**, Professeur de Chimie médicale et Toxicologie. — *Président.*
HÉRAIL, professeur de matière médicale et thérapeutique.
MALOSSE H., chargé des fonctions d'agrégé. — *Juges.*
MUSSO, chargé des fonctions d'agrégé.

ALGER
PAPETERIE BACONNIER
—
1914

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

DOYEN..... MM. CURTILLET, (✻, I. ✪).
ASSESSEUR ..... TRABUT (✻, I. ✪. O. ❁).

PROFESSEURS

Anatomie ..... MM.	WEBER (I. ✪).
Anatomie pathologique.....	POUJOL (I. ✪)
Physiologie	REY (✻, I. ✪).
Clinique médicale	ARDIN-DELTEIL (I. ✪).
Clinique chirurgicale.....	VINCENT (I. ✪).
Clinique des maladies des pays chauds et des maladies syphilitiques et cutanées	BRAULT (✻ I. ✪).
Clinique chirurgicale infantile et d'orthopédie	CURTILLET (✻, I. ✪).
Clinique obstétricale	ROUVIER (✻ I. ✪).
Clinique ophtalmologique	CANGE (A. ✪).
Chimie médicale et toxicologie.....	MALOSSE (I. ✪ ◎).
Pharmacie	BATTANDIER (I. ✪).
Matière médicale et thérapeutique...	HÉRAIL (I. ✪).
Histoire naturelle médicale et parasitologie	TRABUT (✻I.✪MA.O ❁)
Pathologie générale, microbiologie...	SOULIÉ (I. ✪).
Hygiène et médecine légale.....	CRESPIN (I. ✪).
Histologie.....	ARGAUD (I. ✪).
Physique médicale	DUFOUR (I. ✪).

CHARGÉ DE COURS, PROFESSEUR ADJOINT

Chimie biologique..... SAMBUC (I. ✪).

AGRÉGÉS EN EXERCICE

Médecine générale..... MM. GILLOT (I. ✪),
Physiologie..... BATTEZ.

CHARGÉS DES FONCTIONS D'AGRÉGÉ

Anatomie et physiologie..... MM	LEBLANC (A. ✪).
Pathologie et clinique externes et clinique obstétricale	E. CABANES (A. ✪). FUSTER (A. ✪).
Chimie et physique	MALOSSE (A. ✪).
Pharmacie et matière médicale	MUSSO.
Section de médecine générale	RAYNAUD.
Section de chirurgie.....	LOMBARD.
Parasitologie et sciences naturelles...	NÈGRE.

NOTA. — La Faculté n'entend donner aucune approbation ni improbation aux opinions émises dans les thèses; ces opinions doivent être considérées comme propres à leurs auteurs.

A MES PARENTS

MEIS ET AMICIS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

Monsieur le PROFESSEUR Th. MALOSSE

Hommage respectueux

A Monsieur WUNSCHENDORFF

Chef des Travaux de Physique et Chimie

pour sa précieuse collaboration

A MES JUGES

A MES MAITRES DE LA FACULTÉ
DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE D'ALGER

INTRODUCTION

Depuis les immortels travaux de Pasteur et d'Armand Gautier, la chimie des vins ignorée jusqu'alors, a pris dans la science une importance toute particulière.

Pendant très longtemps, la composition exacte des vins était restée peu ou pas connue, on ne savait pas en doser les éléments constituants et, pour en apprécier la qualité, on se contentait le plus souvent d'en déterminer seulement la force alcoolique. Il est vrai, aussi, qu'à cette époque la fraude était inconnue.

Mais aujourd'hui que la chimie a fait, dans toutes ses branches, des pas de géant, et que la fraude, toujours en éveil, est prête à profiter de la dernière découverte, il n'est plus possible, pour apprécier la qualité d'un vin, de n'en prendre que le degré alcoolique, soit par les méthodes ébullioscopiques, soit par les méthodes densimétriques.

Une analyse de vin est aujourd'hui quelque chose de très compliqué, chacun des éléments constituants doit être dosé soigneusement; de la proportion de ces différents éléments et des rapports existant entre eux,

on peut alors seulement tirer des conclusions sur la qualité du vin examiné.

Le point capital est donc de déterminer exactement la proportion de chacun des constituants. S'il est relativement facile de doser un sel lorsque ce sel est un constituant simple, le problème est beaucoup plus délicat et difficile lorsqu'on se trouve en présence d'un milieu aussi complexe que le vin et aussi lorsque la détermination doit porter sur un produit organique tel que l'acide tartrique ou la glycérine.

La première méthode de dosage imaginée parut excellente, mais un beau jour, en présence de résultats divergents, on s'aperçut que cette méthode était entachée d'erreurs et on en imagina une deuxième qui sembla, de prime abord meilleure, mais qui ne tarda pas elle-même à être déclarée insuffisante.

Les procédés se multiplièrent, chaque fois on cherchait à atteindre dans la détermination une affirmation plus grande, et les chimistes consultés dans les contestations qui s'élevèrent dans les différentes opérations, se trouvèrent, pour se prononcer, dans le plus grand des embarras.

C'est alors que quelques états songèrent à promulguer des méthodes officielles d'analyse; mais ces méthodes ne parurent pas toujours être les plus exactes et ne tardèrent pas à être discutées, puis à être remaniées.

Les procédés de dosage de l'acide tartrique dans les vins, actuellement employés, sont assez nombreux, nous nous sommes proposé dans ce présent travail, de les passer en revue, de les discuter et de rechercher quel était celui d'entre eux, qui nous semblait présenter pour le chimiste le maximum de garantie.

Dans ce travail, nous avons eu à déterminer des poids, à mesurer des volumes, à préparer des liqueurs titrées.

Les pesées ont toujours été effectuées sur une balance Beckers, Soms et Cie, de haute précision, dont la cage était desséchée aussi complètement que possible par du chlorure de calcium.

Les déterminations ont été faites par la méthode de la pesée, sous charge constante, qui nous a paru la plus exacte et la plus rapide.

Les objets à peser ont toujours été préalablement placés avant la pesée, pendant une demi-heure au moins, dans un exsicateur à acide sulfurique.

Les flacons gradués, les pipettes et les burettes dont nous avons fait usage, ont été soigneusement vérifiés. Après chaque opération, ces instruments ont été rincés à l'eau, puis placés dans l'acide nitrique et de nouveau lavés à l'eau ordinaire, puis à l'eau distillée. Les solutions titrées, dont nous nous sommes servis ont été ajustées à la température de 15° centigrades. Pour cela les fioles jaugées étaient placées dans un bain d'eau maintenu exactement à 15° par addition de glace.

L'ajustage de la liqueur était alors fait exactement à cette température de 15° avec des liqueurs qui, elles-mêmes, avaient séjourné dans un bain pendant au moins une demi-heure.

Nous avons employé des liqueurs alcalines

$$\frac{N}{1} \quad \frac{N}{2} \quad \frac{N}{4}$$

de soude ou de baryte.

Ces solutions ont été vérifiées en présence de liqueurs de tournesol au moyen de solutions

$$\frac{N}{10} \quad \text{ou} \quad \frac{N}{20} \quad \text{ou} \quad \frac{N}{4}$$

d'acide sulfurique.

Dans ce but nous avons tout d'abord préparé une solution normale d'acide sulfurique que nous avons dosée en déterminant le poids de sulfate de baryum de la manière suivante :

a) 10 cc. de la solution sulfurique bouillante, étendue de 40 à 50 cc. d'eau distillée, nous avons ajouté par petites portions 15 ou 20 cc. de solution normale de $BaCl^2$ également bouillante; l'ébullition a été maintenue encore pendant un quart d'heure.

La liqueur a été abandonnée dans un endroit frais pendant douze heures, au bout de ce temps, nous avons décanté la liqueur surnageante sur un filtre Berzélius, nous avons remplacé dans le filtre le précipité de sulfate de baryte, la liqueur décantée, par un égal volume d'eau distillée bouillante, nous avons agité et laissé déposer pendant environ un quart d'heure. Nous avons alors entraîné le précipité sur le filtre; nous avons lavé à plusieurs reprises la fiole avec de l'eau distillée, de façon à ne pas perdre de sulfate de baryte.

Le précipité a été lavé à l'eau distillée tant que le filtrat a présenté la réaction de l'ion cl. Le filtre et le précipité ont alors été desséchés à l'étuve, puis le précipité a été détaché du filtre, placé sur une feuille de papier noir glacé, introduit dans un creuset préalablement taré et calciné. Nous avons alors incinéré en dessus du creuset, le filtre que nous avions, dans ce but, enroulé dans un fil de platine. Les cendres du

filtre sont ainsi tombées dans le creuset. En ajoutant au résidu de la calcination 2 gouttes d'acide nitrique étendu, et 2 gouttes d'acide sulfurique étendu, et chauffant avec précaution puis finalement calcinant, nous avons transformé en sulfate de baryum la petite portion de sulfure de baryum qui aurait pu prendre naissance par réduction du sulfate au contact du charbon du filtre. Après un séjour d'une demi-heure dans l'exsicateur, nous avons déterminé l'augmentation de poids du creuset. Le poids du sulfate de baryum trouvé était de 0 gr. 1.204.

Or, d'après la proportion suivante :

Ba so^4	H^2 so^4	Solution normale de H^2 so^4
233,4	98	2 litres
116,7	49	1000 cc.
0,1167	0,049	10 cc.

on voit que le poids trouvé est trop fort et indique par conséquent

$$\frac{98 \times 0,1204}{0,5055} = 0,05055 \ H^2 \ so^4$$

Donc, pour avoir une solution normale, c'est-à-dire 49 gr. de H^2 so^4, il faut prélever :

$$\frac{49 \times 10}{0,5055} = 967 \text{ cc. } 3$$

de la solution mère et complétée par 1.000 cc. par addition d'eau distillée. On obtenait ainsi une solution N de H^2 so^4, dont le titre était vérifié pour un deuxième dosage. Cette solution obtenue, il était dès lors facile d'avoir des solutions normales

$$\frac{N}{10} \quad \frac{N}{20} \quad \text{de } H^2 \ so^4$$

et par conséquent aussi de soude ou de baryte.

Nous nous sommes peut-être étendu un peu longuement sur la préparation de la solution titrée d'acide sulfurique; mais les détails dans lesquels nous sommes entré nous ont paru nécessaires, parce que tout le succès du travail que nous avions en vue reposait en grande partie sur la parfaite exactitude des solutions alcalines utilisées.

Nous avons également employé de l'acide tartrique, cet acide a été purifié, en le faisant digérer avec du carbonate de plomb, puis en le faisant cristalliser plusieurs fois. Nous avons aussi purifié par plusieurs recristallisations, le bitartrate de potassium dont nous avons eu à nous servir.

Enfin les titres des solutions alcooliques éthérées ont été soigneusement vérifiées, et nous avons examiné avec la plus grande attention la pureté des différents réactifs (chlorure de potassium, acétate de potassium, bromure de potassium) que nous avons utilisés au cours de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

Existence de l'acide tartrique dans le Vin Utilité de son dosage

L'acide tartrique existe normalement dans le vin, en grande partie sous forme de crème de tartre, ou tartrate acide de potassium, en faible partie, sous forme d'acide tartrique libre.

Cet acide ne se forme pas au cours de la fermentation alcoolique des jus sucrés, comme l'acide carbonique, l'acide succinique ou la glycérine, il préexiste déjà dans le raisin et, avec des traces d'acide malique lui communique sa saveur aigrelette.

Si le vin est normalement constitué, s'il provient de régions dont le sol n'a pas été épuisé et s'il est fourni par des raisins bien mûrs et parvenus normalement à la maturité, l'acide tartrique, contenu dans ce vin, que ce vin soit rouge ou blanc, s'y trouve entièrement sous forme de crème de tartre; mais si la potasse du sol où la vigne a poussé a été épuisée, si le vin est anormalement constitué et si le raisin est incomplètement mûr ou encore s'il est parvenu à ma-

turité en ayant eu à souffrir d'intempéries climatériques, alors l'acide tartrique peut exister en partie à l'état libre dans ces vins provenant toujours de moûts très acides.

A côté de la crème de tartre et de l'acide tartrique libre, on trouve encore dans le vin des tartrates de calcium et de magnésium et un peu de tratrate de fer.

Le raisin renferme beaucoup plus de crème de tartre que ne peut en dissoudre le vin fermenté. Ce sel est en effet beaucoup moins soluble dans les liqueurs alcooliques que dans l'eau. Le vin est donc sursaturé de crême de tartre, tout au moins au début de sa formation. Dans les vins nouveaux la proportion de crème de tartre est beaucoup plus forte que dans les vins anciens; au début, la liqueur est très peu alcoolique, la crème de tartre du raisin est entièrement dissoute, mais la richesse alcoolique augmentant rapidement, le tartre se dépose abondamment dans le fond des cuves où s'effectue la fermentation.

Le vin est soutiré, il est à un moment sursaturé de bitartrate et renferme encore une petite quantité de glucose. Dans les fûts où est enfermé ce vin nouveau, ce glucose se transforme peu à peu en alcool; il en résulte une augmentation de la richesse alcoolique et, par suite, une nouvelle précipitation de tartre. La sursaturation disparaît, l'équilibre s'établit à la longue entre les différents constituants du vin, et, lorsque les transformations sont achevées, la proportion de crème de tartre en dissolution demeure sensiblement invariable.

L'acide tartrique que l'on rencontre dans la plupart des vins est l'acide tartrique droit; on n'a ja-

mais signalé la présence de l'acide tartrique gauche; mais dans les vins des Vosges, on trouve très souvent de l'acide tartrique racémique, c'est-à-dire un mélange équimoléculaire d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche.

Dans les vins nouveaux, la proportion de crème de tartre est d'environ 4 à 5 gr. 0/0, quelquefois même un peu plus; au bout de quelque temps, la teneur tombe à 2 gr. environ. Il est intéressant de voir la variation que subit le bitartrate à l'origine du vin et sa composition.

Chabrié, dans son traité de chimie appliquée, t. 2, page 571, donne les moyennes suivantes pour différents pays :

	Alcool	Extrait à 100°	Glycérine	Bitartrate	Cendres
Moyenne des vins français.....	10°	18,9	566,76	1,2 à 5 gr.	1 2 à 3 g. 8
Bordeau ordinaire	9,4	»	7,1	2,3	1,6 à 3 gr.
Vin de l'Hérault (non plâtré)....	10,0	19,0	6,56	2,2	1,7 à 3 g. 5
Vin de l'Hérault (plâtré).....	10,3	21,825	6,56	2,2	3,2 à 4 g. 6
Vins italiens : Chianti de Toscane (7 ans).....	12,1	14,6	7,60	2,2	1,86
Vin du Rhin rouge	11,4	20,0	7,60	2,2	1,86

MM. Roos et Chabert indiquent, pour les vins de l'Hérault, les résultats comparatifs suivants, qui portent sur trois années consécutives :

	Alcool	Extrait à 100 degrés	Crème de tartre
Année 1896.....	9°60	17,47	3,07
Année 1897.....	9,61	16,34	3,18
Année 1898 (rouge).....	9,58	17,12	3,40
Année 1898 (blanc).....	10,8	17,68	3,19

Le laboratoire municipal de Paris fournit, d'autre part, pour des vins de différentes régions, les chiffres suivants qui ne manquent pas d'être fort instructifs :

VIN EXAMINÉ	Alcool	Extrait à 100 degrés	Crème de tartre	Acidité totale
Vin rouge de l'Hérault				
non plâtré	9,0	18,40	3,12	4,87
plâtré	9,3	19,30	2,76	4,75
Vin rouge du Midi :				
non plâtré	9,5	19,30	2,75	4,82
plâtré	9,8	20,30	2,39	4,61
surplâtré	9,4	21,40	2,69	4,34
Vin rouge d'Algérie.	10,5	23,0	1,90	4,76
Vin blanc de l'Hérault	10,8	18,80	1,44	4,31
— du Midi....	10,0	17.80	1,81	4,26
— d'Algérie ..	11,6	17,80	1,90	4,84
Bourgogne (rouge) ..	8,5	18,30	2 90	5,31
Pyrénées-Orientales (rouge	11,8	21,5	2,69	4,49
Rhône (rouge).....	9,1	18,0	2,53	4,74
Côte-d'Or (rouge)....	9,5	18,3	2,72	4,79
Dordogne	9,4	18 8	2,3	4,59
Tarn-et-Garonne : (rouge).....	9,5	18,6	1,51	4,62
Lot-et-Garonne : (rouge).....	9,3	18,7	2,32	4,54
Indre-et-Loiae : (rouge).....	9,8	18,4	8,07	5,43

Blarez, dans son traité (Vins et Spiritueux), donne un certain nombre d'analyses de vins rouges ou blancs de la Garonne, de la récolte de 1891 :

VINS	Alcool	Extrait à 100 degrés	Crème de tartre	Acidité totale
Vins très réussis	11,5	23,60	3,60	3,80
Id.	11,3	24,10	3,50	3,5
Id.	12,10	24 0	3,76	3,60
Vins moins bien réussis	10,5	24,40	2,5	4,20
Id. id.....	10,45	23 30	3,90	4,35
Id. id	10,75	21,40	4,10	5,0
Graves (vins de 1re choix)	11,40	21,5	3,80	3 40
Id. id.....	10,90	24,5	3,38	3,40
Id. id.....	11,60	21.70	2,82	3,30
Id. id.....	11,40	21,75	3,15	4,0
Id. id.....	10,75	22,35	2,50	2,50
Graves (vins de 2e choix)	11,30	24,45	3,10	4,15
Id. id.....	11,40	25,10	3,39	4,50
Id. id.....	10,70	21,90	3,28	4,45
Vins de côtes :				
1.....	11,0	20,35	3,76	3,60
2.....	11,0	23,80	2,60	3,80
3.....	10,60	23,10	3,18	4,10
4.....	10,0	22,15	4,30	4,20
5.....	10,75	22,15	3,20	4 0
6.....	11,0	23,0	3,60	4,10

VINS	Alcool	Extrait à 100 degrés	Crème de tartre	Acidité totale
Vins de plaine :				
1	10,40	23,50	3 57	5,0
2	9,70	21,83	4,30	4,90
3	9,40	21,25	3,40	4,70
4	9,50	19,75	3,90	5,50
5	9,30	21,25	2,82	4,10
6	10,40	21,45	4,60	4,05
Saintonge :				
1	13,4	104,4	1,50	5,90
2	13,8	103,0	1,40	5,0
3	14,0	81,60	0,96	5,25
4	14,8	41,0	1,20	5,30
5	14,4	46,0	1,07	4,40
6	14,4	63,0	1,50	6,20
7	13,4	119,0	1,25	5,25
8	12,8	162,60	1,30	6,36
9	15,2	92,20	2,07	4,09
10	14,6	54,80	1,10	4,30

A l'examen de ces différents tableaux, on constate très facilement que, pour des régions déterminées, la proportion de crème de tartre varie entre des limites étroites.

Sous l'influence de certaines maladies, cette proportion de crème de tartre peut diminuer considérablement et même disparaître complètement. C'est ainsi que dans la maladie de la tourne, sous l'influence du microbe, l'acide tartrique est transformé en acide acétique et acide propionique.

D'autre part, dans certaines autres maladies comme dans la casse bleue, ou encore comme dans l'acescence, les viticulteurs ont coutume, pour entraver la marche du phénomène, d'ajouter soit de l'acide tartrique, soit du tartrate neutre de potasse. Ces pratiques étant condamnées par les lois, il est donc nécessaire ici encore de pouvoir déterminer exactement la teneur de l'acide tartrique dans les vins examinés.

Mais la connaissance exacte de la proportion de crème de tartre est d'un intérêt beaucoup plus considérable encore lorsqu'il s'agit de dépister un mouillage qui, lorsqu'il est accompli sans précaution et accompagné d'une diminution de l'acide tartrique. Jadis, pour la recherche de cette fraude, les experts attachaient une très grande importance à la règle Gautier comme alcool acide. Mais il arriva que d'autres experts tinrent compte, pour apprécier le mouillage, de la proportion des autres éléments du vin; et en particulier de la crème de tartre.

« Les résultats fournis dans le dosage de cette dernière » (écrivaient Villiers et Collin), dont on ne tenait pas, le plus souvent, un assez grand compte autrefois, ayant été à plusieurs reprises invoqués pour affirmer le mouillage, les fraudeurs, très au courant de ce qu'on en dit à la huitième Chambre, en ont ajouté assez fréquemment dans les vins qu'ils mouillaient. Nous pourrions citer quelques exemples dans lesquels les deux échantillons de vin prélevés, l'un dans des fûts intacts, l'autre dans des litres achetés au même prix chez le même fournisseur et provenant d'une même livraison, présentaient une composition différente; dans le deuxième, plus faible que le premier, on n'obtenait pas une proportionnalité tout à

fait rigoureuse entre les résultats relatifs à l'alcool, à l'extrait, à l'acidité; on n'en trouvait aucune pour la crème de tartre et les cendres ».

« En calculant la proportion d'eau introduite dans le vin d'après la détermination du titre alcoolique,puis la proportion de crème de tartre qui aurait dû être contenue dans ce vin après le mouillage, en corrigeant ensuite els résultats relatifs à l'extrait, à l'acidité, à la crème de tartre et aux cendres, nous avons pu retrouver entre les divers élments des deux échantillons, une proportion parfaite qui démontrait la fraude d'une manière évidente. »

Le dosage de l'acide tartrique a donc une très grande importance pour aider à confirmer le mouillage. Lorsqu'un vin est mouillé, la proportion de crème de tartre est diminuée si le fraudeur n'a pas eu soin de compenser cette diminution en additionnant son vin d'acide tartrique, l'expert pourra calculer la fraude en appliquant les règles de Gautier et d'Halphen.

Si au contraire le fraudeur, pour masquer le mouillage, a ajouté au vin de l'acide tartrique, il en résulte que la proportion d'acide tartrique libre dans ce vin, généralement nul ou très faible, sera notablement augmentée et l'expert aura, là encore, la confirmation de la fraude.

Pour les calculs relatifs au mouillage, on peut admettre que l'acide tartrique libre doit être considéré comme faisant partie intégrante du vin, jusqu'à concurrence de 0 gr. 50 0/0 pour les vins rouges et 1 0/0 pour les vins blancs.

Mais si le mouillage a eu lieu à la cuve, le problème devient alors plus complexe, le dosage de l'acide tartrique ne peut guère donner d'indications : sa pro-

portion dans les vins est demeurée sensiblement constante; pour dépister la sophistication, le chimiste devra alors porter ailleurs son attention.

Dans les vins de marc, obtenus avec le sucre de canne brute, cristallisé, ou en débris, ou avec le glucose de l'amidon, la proportion de crème de tartre est toujours inférieure à celle qui existe dans le vin naturel.

Voici quelques exemples :

GIRONDE	Alcool	Bitartrate	Cendres	Potasse
Vin pur	10,80	2,60	2,30	1,05
» de marc.....	8,50	2,03	0,45	0,75
» pur	10,50	3,02	3,10	1,12
» de marc.....	7,80	2,25	1,50	0,52
» pur	10,20	4,75	1,80	0,99
» de marc..	8,60	3,57	1,42	0,75
» pur	11,10	3,75	1,85	0,95
» de marc.....	7,00	2,90	1,50	0,804
» pur	10,90	3,70	2,05	0,920
» de marc.....	8,65	3,40	1,65	0,640
» de marc.....	8,50	2,50	1,60	0,580
LOT-ET-GARONNE				
» pur	10,30	3,25	2,35	1,04
» de marc.	7,75	2,19	1,80	0,80
» pur	11,20	3,09	2,60	1,05
» de marc.....	8,00	2,61	1,90	0,72

L'addition de plâtre, qui a pour but de clarifier les vins et de rendre la fermentation plus complète et la conservation plus sûre, amène une précipitation de tartrate de chaux. D'après Chancel, la réaction serait représentée par l'équation suivante :

$$2\,KH^{4}\,C^{4}\,H^{4}\,O^{4} + ca\,so^{4} + cac^{4}\,H^{4}\,O^{6} + H^{2}c^{4}H^{4}\,O^{6} + K^{2}\,so^{4}$$

Bussy et Buignet proposent au contraire la réaction suivante :

$$KH\,C^{4}\,H^{4}\,o^{6} + caso^{4} = ca\,c^{4}\,H^{4}\,O^{6} + KH\,so^{4}$$

En réalité, l'une et l'autre de ces réactions se traduisent.

A l'examen de ces équations, on serait tenté de croire que le plâtrage a pour conséquence de diminuer la proportion de crème de tartre et de ne pas changer l'acidité du liquide. Il n'en est rien, le plâtre est ajouté à la cuve et non dans le vin fermenté. Ce plâtre agit non pas sur la crème de tartre qui aurait été dissoute dans le vin, mais sur celle qui serait restée dans lea marc sans avoir été dissoute dans le moût ou qui serait précipitée pendant la fermentation en formant la moyenne partie du produit impur désigné sous le nom de tartre brut. Si le plâtrage n'a pas été excessif, et si le vin ne renferme pas une très grande quantité de sulfate de potasse, ce dernier pourra contenir autant de crème de tartre que s'il n'avait pas été plâtré; outre le sulfate neutre, il contiendra de plus l'acide tartrique provenant de l'action du plâtre sur le bitartrate de potasse qui ne serait pas entré dans la composition du vin. Il en résulte donc une augmentation d'acidité. D'après les équations précédentes, il est facile d'en calculer la proportion. On voit aisément que l'addition d'un gramme de $Ca\,so^{4}$ réagit

sur 2.764 de crème de tartre et introduit une quantité d'acide tartrique équivalente à 0,360 de H^2 so^4.

Dans le phosphatage, l'acidité du milieu est élevée par suite de la formation de phosphate acide de potasse dû à la réaction du phosphate bibasique de chaux, dissous dans le tartre. Les vins phosphatés renferment généralement plus de crème de tartre que les mêmes vins naturels.

En 1887, M. Calmette a proposé d'ajouter au raisin au moment de la mise en cuve, 200 ou 300 grammes d'acide tartrique et 120 à 180 gr. de craie concassée par hectolitre de vins à produire. Dans les vins ainsi traités, la crème de tartre ne varie pas.

Un même vin ayant été plâtré, tartré et phosphaté, on a obtenu les résultats suivants :

En crème de tartre ;

platré	tartré	phosphaté
5,18	4,56	3,89

Les deux tableaux suivants indiquent aussi l'influence comparative du tartrage, du plâtrage et du phosphatage.

Analyse comparative de vins rouges, naturels, plâtrés et tartrés

DÉSIGNATION	VIN de Vinassau près Narbonne		VIN de Narbonne Grangette Carignan et Aramon		VIN de Narbonne Aramon et un peu de Carignan		VIN de Mestrabech Carignan		VIN du Roussillon	
	Naturel	Tartré	Naturel	Tartré	Naturel	Tartré	Plâtré	Tartré	Plâtré	Tartré
Tartre.....	3,020	2,640	3,690	3,110	3,760	4,150	1,180	2,440	2,080	3,2
Acide tartrique libre.	»	0,371	»	0,280	»	0,570	»	0,660	»	0,660

DÉSIGNATION	VIN de Lodève — Cépage Alicante et Petit Bouschet			VIN de Montpellier			VIN de Villaveyrac		VIN de Villalassac		VIN de Montpellier	
	Naturel	Phosphaté	Plâtré	Naturel	Phosphaté	Plâtré	Plâtré	Phosphaté	Plâtré	Phosphaté	Jacques phosphaté	Piquette de même phosphatée
Crème de tartre....	2,010	2,060	1,63	3,38	»	5,46	1,93	2,98	2.96	2,76	»	2,46

Le dosage de l'acide tartrique a aussi son importance lorsqu'il s'agit de savoir si on a affaire à un vin naturel ou à une piquette.

La fabrication des piquettes se fait non plus avec le moût plus ou moins modifié, mais en reprenant par l'eau la masse qui reste après la séparation du vin de première cuvée.

La composition de ces piquettes se rapproche de celle des vins mouillés et les fait confondre avec ces derniers. Cependant elles en diffèrent assez sensiblement par le poids de l'extrait plus élevé que dans ces derniers, par rapport à l'alcool et par celui de la crème de tartre, de l'acide tartrique total et des cendres qui est également plus élevé.

C'est ce que montrent les deux analyses suivantes, empruntées au traité de A. Gautier, sur la sophistication des vins, de deux piquettes préparées, la première avec le marc d'un vin moyen de Narbonne, plâtré (Aramon et Carignan), la deuxième avec un gros vin du Roussillon plâtré (Carignan et Grenache).

	I	II
	—	—
Crème de tartre..	3,59	3,30
Acide tartrique libre.....	0,75	1,05

En résumé, la proportion de l'acide tartrique, qui est sensiblement constante pour des vins normaux provenant de régions bien déterminées, subit des variations considérables dans les vins anormaux, malades ou falsifiés.

Il sera donc souvent possible, pour déceler une fraude ou une anomalie, de déterminer exactement

la proportion d'acide tartrique contenue dans ce vin. Le dosage de cet élément joue dans la chimie des vins un très grand rôle.

CHAPITRE II

Les différents procédés de dosage de l'acide tartrique dans le vin.

Les méthodes de dosage de l'acide tartrique dans le vin peuvent se ranger en deux groupes principaux :

1° Méthodes par évaporation;
2° Méthodes par précipitation.

A. — Premier groupe

Méthodes par évaporation

Ces méthodes, dont la première en date est celle imaginée par Pasteur, consistent à concentrer le vin à un faible volume. L'alcool est ainsi chassé et la crème de tartre peu soluble est précipitée.

Les cristaux de bitartrate sont recueillis soigneusement sur un filtre, et débarrassés des matières étrangères par lavage, dans des conditions fixées par chaque auteur.

On peut ensuite peser le sel après l'avoir desséché, et même doser l'acidité par une liqueur titrée de soude.

Procédé Pasteur. — Mille cc. de ce vin sont évaporés au bain-marie dans une capsule jusqu'à réduction à 50 cc. Les cristaux sont lavés avec une solution saturée de bitartrate de potasse. On dissout le bitartrate de potasse dans de l'eau chaude et on titre comme à l'ordinaire avec une solution N/10 de soude, en présence de phénolphtaleine.

Modification de Reboul. — 100 cc. de ce vin sont évaporés au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, jusqu'à 5 cc. On abandonne pendant 24 heures dans un endroit frais. On lave les cristaux obtenus 4 fios avec 5 cc. d'alcool à 42°. On réunit le bitartrate sur un filtre, et on lave avec le même alcool. On dissout la crème de tartre dans l'eau chaude et on titre l'acidité au moyen d'une solution N/10 de soude en présence de phénolphtaleine.

Procédé de Reboul et Hubert pour le dosage du tartre, de l'acide tartrique total et de l'acide tartrique libre. — On concentre à 5 cc. dans une capsule de porcelaine, 100 cc. de vin, en opérant au bain-marie, puis on abandonne douze heures dan sun endrois frais.

Au bout de ce temps, on mélange les cristaux obtenus avec 2 à 3 cc. d'alcoo à 42°, en les écrasant avec un agitateur en verre. On prépare un creuset de Gooch garni de pâte d'amiante lavée à l'acide azotique et à l'eau, on le relie à une trompe à eau et on décante sans filtrer le liquide alcoolique ayant servi à laver les cristaux de tartre. On répète cette opération de lavage jusqu'à ce que les cristaux soient bien propres, mais en évitant d'employer en tout plus de 20 cc. d'alcool. Finalement, on fait tomber les cristaux dans le creuset et on les lave avec un peu d'alcool.

A l'aide d'un peu d'eau distillée, on fait tomber le contenu du creuset dans une capsule de porcelaine. On ajoute de l'eau distillée et on dissout le tartre à l'ébullition. Lorsque le liquide est refroidi, on en effectue le titrage avec de la soude N/10, en se servant de phénolphtaleine comme indicateur. On obtient la teneur de vin en tartre, par litre en multipliant le nombre de cc. de soude employés par 0,188, et en ajoutant 0 gr. 02 pour le bitartrate. Ce procédé peut également servir à doser l'acide tartrique total, et par différence, l'acide tartrique libre, en ayant soin d'ajouter aux 100 cc. de vin évaporé 10 gouttes de bromure de potassium à 20 %. On multiplie alors le nombre de cc. de soude employé par 0,15, ce qui donne l'acide tartrique total contenu dans le vin en grammes par litre. On obtient facilement l'acide tartrique libre en multipliant par 0,15 la différence entre le nombre de cc. de soude nécessaires pour titrer le bitartrate de potasse proprement dit.

Méthode de Magnier de la Source. — On mesure exactement 50 cc. de vin que l'on verse dans une capsule de porcelaine; on ajoute 4 cc. d'une solution de bromure de potassium à 20 % et on évapore à consistance de sirop clair. On abandonne pendant 4 ou 5 jours après avoir couvert la capsule; après ce temps, la cristallisation du bitartrate de potassium est complète, on délaie la bouillie cristallisée dans 10 cc environ d'une solution saturée de bitratrate de potasse dans l'alcool à 40° et on décante le liquide de lavage sur un filtre, de façon à entraîner les cristaux le moins possible. On répète trois fois ces lavages, de manière à enlever totalement la matière colorante, et on décante aussi complètement que possible.

On lave le filtre à l'eau bouillante pour dissoudre la petite quantité de sel qu'il peut renfermer, et on reçoit le liquide chaud dans la capsule qui renferme la plus grande masse des cristaux, de manière à dissoudre ceux-ci. On ajoute une goutte de phtaleine et, dans le liquide maintenu tiède, on verse de l'eau de baryte titré jusqu'au virage au rose. On peut aussi effectuer le dosage avec de la soude N/10, à condition qu'après l'ébullition, pour éviter l'influence de l'acide carbonique que peut renfermer la liqueur alcaline, et on emploie alors le tournesol comme indicateur. Chaque cc. de solution N/10 de soude égale 0 gr. 0188 de bitartrate.

Procédé Pasteur modifié par Denigès. — On évapore 20 cc. de vin à consistance sirupeuse. Cette évaporation peut se faire au bain-marie, dans un ballon à col court d'environ 200 cc. muni d'un bouchon portant deux tubes, l'un de dégagement affleurant entièrement au niveau du col, l'autre plongeant jusqu'au milieu du ballon, et amenant un vif courant d'air, provoqué par une double poire en caoutchouc en vue d'insufflation. On fait manœuvrer cette poire en portant le liquide à l'ébullition jusqu'à consistance voulue.

On abandonne le résidu dans un endroit très frais à côté d'un flacon renfermant une solution saturée à froid de crème de tartre et contenant un excès de ce sel. Après deux ou trois jours, on ajoute au résidu 10 cc. de solution saturée de crème de tartre filtrée, on agite, et, après repos, on décante sur un filtre plat; on renouvelle ce lavage plusieurs fois tant que le liquide de filtration est coloré; finalement on lave avec un peu d'alcool le résidu du ballon et le filtre, on lais-

se égoutter, on introduit le filtre dans le ballon avec 100 cc. d'eau, on porte à l'ébullition et on ajoute de la phtaleine, de la soude N/10 jusqu'au virage au rose. Soit N cc.

$$n \times 0{,}0188 \times \frac{1000}{20} = n \times 0{,}94$$

indique la proportion de crème de tartre par litre de vin examiné.

Variante du même procédé (*Tarbouriech*). — Evaporer au bain-marie 50 cc. de vin dans une capsule à fond plat jusqu'à formation d'une pellicule cristalline à la surface du liquide chaud ou encore jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 7 ou 8 grammes de résidu. Abandonner pendant deux jours dans un endroit frais; au bout de ce temps, ajouter 20 cc. d'une solution saturée de crème de tartre à froid. Laisser en contact quelques minutes en agitant légèrement. Décanter le liquide sur deux filtres sans plis, tarés l'un par l'autre, recommencer le lavage avec la solution saturée jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus coloré. Lorsqu'il ne reste sur le filtre aucune trace de liquide, laver les cristaux avec 5 ou 10 cc. d'alcool à 40° et les jeter sur le filtre. Sécher à l'étuve à 100° refroidir et peser.

L'augmentation de poids du filtre, p. X20 donne la proportion de crème de tartre par litre de vin.

B. — Deuxième groupe

Méthodes par précipitation

Les méthodes par précipitation font appel à l'insolubilité presque totale de la crème de tartre dans un mélange d'éther et d'alcool.

Elles mettent généralement un peu des volumes de vin plus réduits et permettent le dosage de l'acide tartrique dans des milieux sucrés (moûts et mistelles).

La première méthode en date est celle de Berthelot et Fleurieu. C'est celle qui a été adoptée avec quelques modifications comme méthode officielle par le Gouvernement français.

Méthode officielle française

Acide tartrique total. — Au moyen d'une pipette à deux traits, on mesure 20 cc. de vin que l'on place dans une fiole conique à fond plat de 250 cc., on ajoute 1 cc. d'une solution de bromure de potassium à 10 0/0 et 40 cc. d'un mélange à volumes égaux d'éther à 65° et d'alcool à 90°.

On bouche la fiole, on agite et on laisse la fiole au repos pendant trois jours, à la température ordinaire. Au bout de ce temps, on décante le liquide sur un petit filtre sans plis, on lave la fiole et le filtre avec une petite quantité de mélange éthéro-alcoolique, puis on jette le filtre dans la fiole ; on ajoute 40 cc. d'eau tiède pour redissoudre le précipité de tartre qui est resté, pour la plus grande partie, adhérent aux parois de la fiole conique. On maintient pendant quelques instants à une douce chaleur, puis, quand la dissolution est opérée, on ajoute un cc. d'une solution

alcoolique de phénolphtaleine à 1 0/0, et on titre l'acidité au moyen d'une solution au N/10 de soude.

Soit n le nombre de cc. de cette solution nécessaire pour obtenir la saturation :

$$(n \text{ ox } 0{,}47) + 0{,}2$$

donnera la teneur en tartre correspondant à l'acide tartrique totl par litre de vin.

Potasse. — On opère comme ci-dessus, mais au lieu d'ajouter une solution de bromure de potassium, on ajoute 1 cc. d'une solution à 10 0/0 d'acide tartrique dans l'eau alcoolisée à 90°. Le lavage doit être fait plus soigneusement que dans l'essai précédent. Pour éliminer les dernières traces d'acide tartrique libre qui pourraient être restées sur le filtre, on verse goutte à goutte sur les bords de celui-ci de l'alcool à 95°. Le titrage s'opère comme précédemment, le calcul est identique et donne la teneur en tartre correspondant à la potasse totale.

Méthode officielle allemande

a) *Dosage de l'acide tartrique total.* — A 100 cc. de vin contenus dans le gobelet de verre, on ajoute 2 cc. d'acide acétique cristallisable, 0 cc. 35 d'une solution d'acétate de potassium à 20 0/0 et 15 gr. de chlorure de potassium pur et pulvérisé, on dissout autant que possible ces débris en agitant et on ajoute 15 cc. d'alcool à 95° (en volume). Après avoir déterminé la précipitation du tartre en frottant fortement environ une minute les parois du vase avec une baguette de verre, on laisse reposer 15 heures à la température de la chambre, puis on filtre le précipité cristallin. Dans ce but, on se sert d'un creuset en platine ou en porce-

laine, garni d'une couche d'amiante, recouverte d'une toile de platine dont les mailles ont au moins 1/2 millimètre de large ou plus simplement garni d'un disque de porcelaine de Witt, recouvert de pâte de papier à filtrer. Dans les deux cas, on aspire le liquide au moyen d'un trompe à eau. Le précipité cristallin est lavé avec un mélange de 15 gr. de potassium, 20 cc. d'alcool à 95° et 10 cc. d'eau distillée. Le gobelet de verre sera rincé avec quelques cc. de cette solution qu'on laisse bien égoutter chaque fois. On lave alors trois fois le précipité et le filtre avec quelques cc. de solution de lavage; on ne doit pas employer en tout plus de 20 cc. de cette dernière. Le précipité rassemblé sur le filtre est transvasé dans le gobelet de verre au moyen d'eau distillée bouillante, exempt d'alcool et la solution obtenue chauffée jusqu'à l'ébullition est titrée à cette température avec une solution de soude N 1/4; on se sert de papier de tournesol bleu ou violet.

Calcul. — Si on emploie pour le titrage n cc. de soude au 1/4 N, le vin contient :

$$x = 0{,}0375\ (n + 0{,}6)$$

d'acide tartrique total dans 100 cc. de vin.

b) *Dosage de l'acide tartrique libre.* — On incinère dans une capsule de platine 50 cc. d'un vin ordinaire ou 25 cc. de vin très chargé en sucre. On ajoute aux cendres 20 cc. d'acide chlorhydrique au 1/4 N et 20 cc. d'eau distillée, puis on chauffe sur une petite flamme jusqu'à commencement d'ébullition. On titre la liqueur chaude avec une solution de soude au 1/4 en employant le papier de tournesol sensible, bleu ou violet.

Calcul. — Si on emploie a cc. de vin, si, pour le titrage il a fallu b cc. de soude au 1/4 N, et si le vin contient en outre c. gr. d'acide tartrique total dans 100 cc., il existe dans ce vin :

$$x = c - \frac{3{,}75\ (20-8)}{a}$$ d'acide tartrique libre pour 100 cc

Si $a = 50$ ..... $x = c + 0{,}075\ b - 1{,}5$
Si $a = 25$ ..... $x = c + 0{,}15\ b - 3$

c) Dosage du tartre. — On incinère dans une capsule de platine 50 cc. d'un vin ordinaire, ou 25 cc. d'un vin très chargé en sucre. Les cendres sont épuisées avec de l'eau distillée chaude, la solution est filtrée sur un petit filtre et on lave soigneusement à l'eau chaude la capsule ainsi que le filtre. A cette solution aqueuse on ajoute 20 cc. d'acide chlorhydrique au 1/4 N et on chauffe sur une petite flamme jusqu'à commencement d'ébullition. Le liquide chaud est alors titré avec une solution de soude au 1/4 N, on se sert d'un papier de tournesol bleu ou violet comme d'ordinaire.

Calcul. — Si on a employé d cc. de vin, si, pour le titrage, il a fallu c cc. de soude au 1/4 N et si, de plus, le vin contient c gr. d'acide tartrique total dans 100 cc., on calcule d'abord la valeur de x d'après la formule suivante :

$$x = 26{,}67\ c - \frac{100\ (20 - c)}{a}$$

A. Si $n \leqslant 0$, la totalité de l'acide tartrique est contenue dans le vin sous forme de tartre et il existe dans le vin :

$x = 1{,}2533$ cgr de tartre dans 100 cc.

B. Si $n \leqq 0$, il existe dans le vin :

$$x = 4.7 \quad \frac{(20 - C)}{1} \quad \text{gr. de tartre dans 100 cc.}$$

D. *Dosage de l'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux.* — La quantité d'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux se déduit du dosage de l'acide tartrique libre et du dosage de tartre d'après 14 b et 14 c.

Si b et c ont la même signification et si

a/ $n \leqq 0$ le vin ne contient pas d'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux,

b/ Si $n \geqq 0$ et s'il existe de l'acide tartrique libre, le vin contient :

$$x = \frac{3,75\ (c - b)}{1} \quad \text{gr.}$$

d'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux dans 100 cc.

d/ $n \geqq 0$ et s'il n'existe pas d'acide tartrique libre, le vin contient

$$x = c - \frac{3.75\ (20 - c)}{d}$$

d'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux dans 100 cc.

Méthode de Berthelot et Fleurieu, modifiée par Villiers et Collin

On prélève 10 cc. de vin qu'on introduit dans un petit ballon à fond plat et on ajoute 50 cc. d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther, neutre, au *tournesol lavé et séché*. On agite le tout, on bouche le ballon avec soin et on laisse reposer le mélange pen-

dant au moins 48 heures si la température est peu élevée, et pendant au moins 3 ou 4 jours dans le cas contraire, en ayant soin de le placer dans un endroit aussi frais que possible.

On décante le liquide sur un petit filtre sans plis, sans chercher à entraîner les cristaux adhérents au ballon. On lave ce dernier dans le ballon même avec une petite quanitté de mélange éthéro-alcoolique que l'on jette sur le même filtre; dès que celui-ci est égoutté, on renouvelle ce lavage deux ou trois fois, Le lavage effectué, on place le filtre égoutté sur le ballon, et on le lave avec une petite quantité d'eau bouillante, en dirigeant le jet d'une pissette sur les parties supérieures et laissant le filtre s'égoutter après chaque addition; l'eau chaude dissout en même temps la crème de tartre du ballon; l'on fait un titrage alcalimétrique de la totalité de ce sel avec de l'eau de baryte. Cette dernière peut être titrée avec une solution de 3 fr. de crème de tartre dans un litre d'eau. Mais à cause de l'altérabilité de cette liqueur, il est préférable de préparer, pour les dosages ultérieurs, un acide chlorhydrique très dilué, d'un titre équivalent, et étendant cet acide, jusqu'à ce que des volumes égaux d'acide chlorhydrique et de crème de tartre saturent exactement le même volume d'eau de baryte. Il suffit ainsi de préparer une fois pour toutes la solution de crème de tartre pour titrer l'acide chlorhydrique dilué, qui se conserve indéfiniment dans un flacon bouché. La dilution de l'eau de baryte doit être telle que 150 divisions environ de la burette correspondent à 10 cc. de la liqueur acide titrante.

Une faible cause d'erreur est due à la légère solubilité de la crème de tartre dans le mélange du vin

avec l'alcool et l'éther. On peut la corriger approximativement en ajoutant un milligramme au résultat correspondant au 10 cc, et, par suite, 1 décigr. au résultat calculé pour 100. Si, par exemple, on a trouvé 155 divisions d'eau de baryte dans le titrage et 130 dans le dosage, le poids de crème de tartre contenu dans un litre de vin sera donné par la proportion :

$$\frac{155}{138} = \frac{3}{x}$$

d'où l'on tire x = 2,67 et avec la correction 2,77.

Cette correction est, comme on le voit, peu importante et peut même être négligée.

Méthode Combes et Girard. — Agenda du chimiste pages 418-419, 1895

Tartre. — Dans un ballon, on verse 20 cc. de vin avec 80 cc. d'un mélange d'alcool absolu et d'éther à 65°, à volumes égaux, puis on laisse reposer 24 heures. Après ce temps, on recueille sur un filtre le précipité qui est du bitartrate de potassium, on le lave avec le mélange éthéro-alcoolique, on le dissout dans l'eau et on détermine l'acidité par la potasse N/10, dont 1 cc. — 0,01881 de tartre de 20 cc. ou 0,94 0/0. On ajoute par litre 0,2 correspondant au tartre dissout par l'alcool éthéré.

Acide tartrique libre. — On le recherche en saturant 200 cc. de vin de tartre pur finement divisé, filtrant après 6 heures et ajoutant deux gouttes d'acétate de potassium ; l'acide tartrique libre donne un précipité au bout de 12 heures si la température n'a pas changé. Pour le doser, à 20 cc. de vin, on ajoute

2 gouttes d'une solution alcoolique à 20 / d'acétate de potassium et 80 cc. d'alcool éthéré.

En retranchant du nombre de cc. trouvés, ce que nécessitait le tartre, la différence, multipliée par 0,75 donne l'acide tartrique en grammes 0/0.

Nota. — On doit laisser le bitartrate se déposer 72 heures à une température constante entre 0 et 10°, faciliter ce dépôt en ajoutant dès l'abord une pincée de gros sable bien lavé et remuer tous les jours plusieurs fois.

Procédé Berthelot et Fleurieu, modifié par Denigès

On met dans un vase conique à filtration chaude 10 cc. de vin, quelques grains de sable lavé, et 25 cc. d'un mélange à volumes égaux d'alcool à 95° au moins et d'éther anhydre. On bouche et on abandonne le tout dans un endroit frais pendant deux ou trois jours. Dans ces conditions, la crème de tartre s'insolubilise sous la forme d'un dépôt cristallin.

On décante le liquide sur un petit filtre plat, sans chercher à entraîner les cristaux sur le filtre, on lave le résidu du vase de verre à plusieurs reprises avec le méleange éthéro-alcoolique et on verse le liquide de lavage sur le filetre. Finalement, on met le filtre dans le vase à filtration chaude, on ajoute 25 cc. d'eau, on porte à l'ébullition et on ajoute de la phtaleine et de la soude N/10, jusqu'au virage au rose, soit n cc. On a pour la proportion de crème de tartre par litre :

$$0{,}20 + n + 0{,}0188 \times \frac{1000}{10} \; nx \; 1{,}88 + 0{,}20$$

Procédé Berthelot et Fleurieu modifié par Tarbouriech

Dans un ballon de 200 cc. environ, on place 20 cc. de vin, on ajoute 80 cc. de mélange éthéro-alcoolique (éther anhydre et alcool à 95) ; mélanger le tout par agitation, porter dans un endroit frais pendant 24 heures au moins, au bout de ce temps décanter le liquide sur un petit filtre sans plis. Laver pour décanter la crème de tartre adhérente au ballon avec quelques centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique. Placer le ballon qui contient la mayenne partie de la crème de tartre. Titrer avec une solution de soude N/10, au résultat, ajouter 0,20

Pour être complet il nous faudrait encore signaler le procédé de Pozzi-Escot qui dose le tartre par précipitation à l'aide d'une solution de baryum titrée en milieu fortement alcoolique ; l'excès de sel de baryte est transformé en oxalate et déterminé volumétriquement au permanganate. Enfin Férentzy dose l'acide tartrique en présence d'acide oxalique succénique en utilisant la solubilité du tartrate basique de magnésium dans l'eau alcoolisée à 50 %.

CHAPITRE III

Critiques et expérimentation des procédés de dosage de l'acide tartrique

Ainsi qu'on vient de le voir, les procédés de dosage de l'acide tartrique dans le vin sont assez nombreux, mais en les examinant d'un peu plus près, on s'aperçoit bien vite qu'ils ne diffèrent guère les uns des autres. Chaque auteur a cru devoir apporter aux procédés qu'il indiquait une légère modification, qui, il gaut bien le reconnaître ne fut par toujours très heureuse.

Nous allons donc, dans ce chapitre, passer d'abord en revus chacun de ces procédés, les discuter, et dans un dernier paragraphe, nous donnerons les résultats comparatifs qui nous ont été fournis par un certain nombre de ces procédés.

Premier Groupe

Dans le procédé primitif de Pasteur la prise d'essai est beaucoup trop considérable et gêne l'opération. Ce procédé, tel qu'il avait été indiqué par Pasteur est aujourd'hui abandonné.

Reboul a apporté à ce procédé les modifications suivantes :

1° La prise d'essai est réduite à 100 cc.

2° Le repos est fixé à 24 heures.

3° Les lavages se font avec au maximum 20 cc. d'alcool à 42°. La réduction de la prise d'essai est une modification heureuse, mais la substitution de l'alcool à 42° à la solution de bitartrate qu'employait Pasteur, ne nous semble pas avoir un effet aussi conséquent. La crème de tartre n'est pas entièrement insoluble dans l'alcool à ce degré de concentration et la proportion qui en sera dissoute variera facilement avec la température. Les filtrations sont difficiles, les lavages incomplets et la crème de tartre est toujours plus ou moins colorée. Enfin, la durée de 24 heures fixée pour permettre à la crème de tartre de se déposer nous paraît trop courte.

Dans le procédé de Reboul et Hubert, les améliorations notables ont été apportées à la technique précédente. La filtration est faite dans un creuset de Gooch, les lavages sont effectués au moyen d'alcool à 42°, et les auteurs admettent que dans ces conditions la proportion de bitartrate restée en dissolution est de 0,02. Ici encore, on ne tient pas compte de la température, qui comme nous l'avons déjà dit joue un certain rôle. La dtrée du repos dans un endroit frais a été fixée à 12 heures, durée qui nous paraît insuffisante.

Magnier de la Source réduit encore la prise d'essai, qui n'est plus que de 50 cc.

La durée du repos de 4 ou 5 jours est très suffisante pour permettre la précipitation complète de la crème de tartre. Enfin, modification très heureuse,

les lavages sont effectués avec diverses solutions saturées de bitartrate de potasse dans l'alcool à 40°.

Les filtrations sont toujours longues ; il serait peut-être plus rapide d'opérer en s'aidant de la trompe, en se servant d'un creuset de Gooch, à pâte d'amiante comme dans le procédé de Rebboul-Hubert.

Il est évident que l'on aurait le maximum de chances pour ne pas perdre de crème de tartre ; les cristaux de bitartrate retiennent bien fixée énergiquement de la matière colorante, mais comme l'on doit effectuer un dosage alcalinimétrique, cela n'a qu'une minime importance.

Denigès diminue encore la prise d'essai, elle n'est plus que de 20 cc. L'opération gagne en rapidité, mais perd certainement en exactitude. La plus petite lacune commise va se multiplier. Denigès imagine en outre pour l'évaporation un dispositif spécial ; il cherche à augmenter la vitesse d'évaporation ; étant donné la faible quantité sur laquelle on opère, cela n'abrège pas beaucoup la rapidité de dosage, puisque dans la suite le résidu de l'évaporation est abandonné pendant deux ou trois jours dans un endroit frais.

Denigès remplace la liqueur alcoolique de lavage par une solution aqueuse saturée de bitartrate de potasse, et afin d'avoir une solution saturée à la température à la quelle se fait l'expérience, il place dans un endroit très frais, à côté du résidu de l'évaporation, la solution de crème de tartre qui se sature par la température actuelle. Cette modification est donc très heureuse, mais en substituant l'eau à l'alcool pour préparer cette solution, il n'y a aucun avantage

réel, au coutraire, l'alcool a un pouvoir dissolvant plus considérable que l'eau, et les matières colorantes qui souillent le bitartrate, sont beaucoup mieux entraînées par les lavages avec des liqueurs alcooliques qu'avec des solutions aqueuses. La filtration qui s'effectue sur un filtre plat est ici encore très longue.

Quant au procédé Tabbouriech, il ne donne pas un avantage sérieux. Le dosage est effectué par pesée et c'est là un grave inconvénient. Comme nous l'avons déjà dit, les cristaux de bitartrate retiennent toujours une certaine quantité de matières colorantes, qui peut par conséquent fausser les résultats de la pesée.

En résumé, de cette première catégorie, nous devons surtout retenir le procédé Magnier de la Source et celui de Rebboul avec la modification de Hubert.

Deuxième Groupe

Les procédés de ce groupe sont sujets à plusieurs causes d'erreurs : tout d'abobrd, ils ne peuvent être employés dans le cas des vins plâtrés, il faut alors avec des procédés à l'essai éliminer la chaux, en traitant le liquide par une petite quantité d'acétate de potassium et précipiter la chaux à l'état d'oxalate. Cett opération complique déjà singulièrement la manipulation ; en second lieu, ces procédés fondés sur l'insolubilité presque complète de la crèms de tartre dans un mélange éthéro-alcoolique, exigent l'emploi d'une assez grande préparation des deux dissolvants. On doit chercher à opérer sur une plus petite quantité de vin possible. Le résultat est dons d'augmenter l'erreur que l'on commettra au

cours du dosage. En troisième lieu, il faut bien reconnaître que les résultats fournis se ressentent de la température à laquelle s'effectue la précipitation, et surtout de la nature du milieu du vin duquel s'insolubiblise la crème de tartre, ce qui modifie considérablement la quantité de cette dernière qui se dépose et la rapidité avec laquelle s'effectue ce dépôt. La crème de tartre n'est pas entièrement insoluble dans les mélanges éthéro-alcooliques, et cette solubilité varie notablement avec la température. Il en résulte que les conditions et les vitesses de précipitation sont différentes, que le dépôt est tantôt en grumeaux, tantôt nettement cristallin. D'autre part, par suite de son insolubilité dans le mélange éthéro-alcoolique, il se précipite une quantité de crème de tartre supérieure, mais non à celle qui existe dans le vin.

Certains auteurs ont eu la précaution de fixer exactement le titre du mélange éthéro-alcoolique employé ; aussi dans le procédé officiel français, on utilise pour 20 cc. de vin 40 cc. d'un mélange à volumes égaux d'éther à 65° et d'alcool à 90°. Dans le procédé officiel allemand, pour 100 cc. de vin, on se sert seulement de 15 cc. d'alcool à 95°; dans la modification de Villiers et Collin, pour 10 cc. de vin, on ajoute 50 cc. d'un mélange à volumes égaux d'alcool absolu et d'éther, neutre au tournesol, *lavé et séché;* Girard, dans l'agenda du chimiste, se sert de 80 cc. d'un mélange d'alcool absolu et d'éther à 65°, à volumes égaux pour 20 cc. de vin. Denigès, pour 10 cc. de vin utilise 25 cc. d'un mélange à volumes égaux d'alcool à 95° et d'éther anhydre.

Tarbouriech indique de prendre pour 20 cc. de vin

80 cc. de mélange éthéro-alcoolique (éther anhydre et alcool à 95°).

On voit facilement, à l'examen de ces chiffres, qu'il n'existe aucune proportion fixée entre les volumes de vin mis en expérience et les quantités de liqueur précipitante ajoutée; en outre les titres de l'alcool et de l'éther employés varient avec chaque auteur, et en général on n'attache pas une grande importance à l'état de pureté des réactifs employés.

La précaution de MM. Villiers et Collin de n'utiliser que de l'éther neutre au tournesol, lavé et séché, est à signaler et devrait être généralement adoptée. L'emploi d'alcool absolu et d'éther anhydre est aussi à recommander; il est vrai que la manipulation de ces liquides devient très délicate, par suite de la trop facile hydration; mais en opérant ainsi, on risquerait de ne dissoudre que la plus petite quantité possible de crème de tartre et le dosage gagnerait singulièrement en précision. D'autre part, si on examine le terme correctif indiqué par les divers auteurs, à l'exception de la méthode allemande, on s'aperçoit que, bien que partant de volumes de vin différents, et que, effectuant la précipitation dans des conditions différentes, tous ont adopté le chiffre de 0,20 comme proportion de crème de tartre restée en dissolution. Cette correction nous a paru anormale et nous avons tenu à faire à ce sujet une expérience.

Nous avons, dans cette intention, préparé avec toutes les précautions désirables, une solution de crème de tartre à 2 gr. 653 %. Nous avons prélevé de cette solution les volumes indiqués par les différents auteurs, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Méthode off. franç.	Méthode allem.	Villiers et Collin	Girard	Denigès	Tarbouriech
	—	—	—	—	—	—
Crême de tartre..	2,36	2,585	2,51	2,42	2,39	2,46

La quantité de crème de tartre précipitée est donc différente suivant que l'on applique telle ou telle méthode.

Pour obtenir par ces procédés, la totalité de l'acide tartrique contenu dans le vin, on recherchera cet acide sous la forme de crème de tartre; pour cela il suffit d'ajouter au vin des ions potassium. MM. Berthelot et Fleurieu neutralisaient partiellement dans leurs procédés primitifs le vin par la potasse. Bien que les proportions qu'ils ont indiquées soient telles que dans tous les cas, il ne puisse pas se former de tartrate neutre, qui restait en dissolution, il est plus sûr, et cela en particulier lorsqu'on a affaire à des vins peu acides, d'opérer autrement et de fournir aux vins les ions potassium nécessaires à la réaction sous la forme de sels potassiques facilement ionisables. En général, on a recours au bromure ou au chlorure de potassium, quelquefois cependant, on s'adresse à l'acétate potassique. On a pour but, dans ce dernier cas d'éviter la production d'un acide minéral, par suite de la précipitation de la crème de tartre comme l'indique l'équation suivante :

$$H^2c^4\ H^4O^6 + KCL = KH\ c^4\ H^4O^6 + HCL$$

Cette mise en liberté dans les conditions de dilution et dans le milieu où s'effectue la précipitation, n'a pas une influence bien sensible. L'emploi de l'acétate de potasse peut, bien au contraire, avoir sur les résultats de dosage, une influence néfaste. Si l'on ajou-

te au vin la quantité strictement suffisante d'acétate de potasse pour transformer l'acide tartrique en crème de tartre, tout marche à souhaits. Mais si, par malheur, on ajoute un léger excès de réactif, cet excès redissout une partie très sensible de précipité. En faisant en même temps plusieurs dosages de crème de tartre, sur des volumes égaux, additionnés de poids d'acétate de potasse croissant progressivement, on constate tout d'abord une augmentation de poids du précipité, lorsque les quantités d'acétate de potasse ajoutées ont été faibles; puis on s'aperçoit que les résultats diminuent et même deviennent plus faibles que lorsqu'on opère en l'absence complète d'acétate. Les quantités de bromure ou de chlorure de potassium que les différents auteurs conseillent d'ajouter pour obtenir la transformation de l'acide tartrique en crème de tartre, ne peuvent évidemment s'appliquer qu'à des vins ordinaires normaux. Pour les vins qui ont subi une addition importante d'acide tartrique, la quantité d'ions potassium fournie est insuffisante, les auteurs ne prévoient pas ces cas particuliers et c'est là une lacune regrettable.

A notre avis, la quantité de sel de potassium nécessaire, doit alors être déterminée par des essais, en augmentant progressivement les proportions de sel de potassium et en prenant pour exacts les résultats les plus forts en crème de tartre.

L'emploi de ce sel pour la précipitation de la crème de tartre, doit donc être rejetée. Le procédé allemand doit être examiné à part; la méthode adoptée pour le dosage de l'acide tartrique total et de l'acide tartrique libre est, en réalité, due à Moéslinger (Halemke et Moéslinger Zeitsch, F. Analy. chim., 34,-279), qui avait

été indiquée d'abord par Barth (Forschungs, F. Lebenswitch, I, 207) ; le dosage du tartre et de l'acide tartrique combinés aux alcalino-terreux est dû à Barth (Zeitsch, F. Analy. chim., 32, 654-34, 288), Cette méthode semble très précise dans ses détails, mais elle n'est pas exempte de critiques.

L'addition de 0 cc. 5 d'une solution d'acétate de potasse ne convient évidemment qu'à des moûts et des vins normaux. Lorsque le vin est additionné d'acide tartrique, il faudra faire des dosages comparatifs que la méthode n'indique pas; ainsi que nous l'avons indiqué tout à l'heure, qu'un excès d'acétate de potasse peut redissoudre le précipité de crème de tartre. En présence de quantités importantes de sulfate, la précipitation est également gênée; enfin, la température du laboratoire comme dans les autres procédés, joue un rôle assez important.

Pendant les chaudes journées de l'été, une température élevée diminue considérablement la quantité du précipité.

Il est indiqué d'agiter au moment où l'on effectuera la précipitation; c'est là une sage précaution, on empêche ainsi les retards qui peuvent se produire dans la précipitation.

Enfin, on a adopté comme solubilité de tartre dans les quantités de liquides indiqués, le chiffre de 0 gr. 6. Cela est vrai pour la température de 15°, mais non pour les températures supérieures ou inférieures.

Dans le dosage de l'acide tartrique libre, du tartre et de l'acide tartrique combiné aux alcalino-terreux, on admet que toutes les bases contenues à l'état de sels organiques dans les vins et, plus tard, à l'état de carbonate dans les cendres, sont primitivement com-

binés à l'acide tartrique sous forme de bitartrate. Tous les calculs indiqués reposent sur des hypothèses qui, sans aucun doute, sont inexactes et doivent être rejetées.

Ainsi, toutes les méthodes de ce groupe sont sujettes à des critiques.

En soumettant à l'expérimentation un certain nombre de méthodes de ces deux groupes, nous avons obtenu quelques résultats qui ont paru nous intéresser. Les expériences ont été conduites de la façon suivante :

Dans une première série d'expériences, nous avons déterminé par différentes méthodes, la proportion d'acide tartrique totale contenue dans le vin; il nous a semblé inutile de chercher à déterminer la proportion de crème de tartre préexistante. Cette proportion subit, en effet ainsi que nous l'avons indiqué, des perturbations notables lorsqu'on cherche à employer les méthodes du deuxième groupe.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons effectué les mêmes dosages, sur le même vin, mais additionné de quantités d'acide tartrique connues. Nous n'avons pas tenu compte de la variation de volume que peut produire dans un litre de vin la dissolution de 5 ou 6 grammes d'acide tartrique; cette variation est infiniment petite et doit être négligée.

Les méthodes expérimentées ont été celles de Reboul et Hubert, de Magnier de la Source, de Berthelot et Fleurieu (méthode officielle française), la méthode officielle allemande, et enfin la modification de Villiers et Collin.

Les résultats de nos expériences sont résumés dans le tableau suivant :

VINS	Méthode de Reboul et Hubert	Méthode Magnier de la Source	Méthode officielle Française	Méthode officielle Allemande	Méthode Villiar et Collin
Vin naturel.....	2,75	3,12	2,507	2,80	2.675
Même vin avec 2 gr. d'acide tartrique...	4,60	5,07	4,32	4,50	4,212
Même vin avec 4 gr. d'acide tartrique...	6,55	6,90	5,40	5,25	5,65
Même vin avec 5 gr. d'acide tartrique. .	7,57	8,05	5,75	5,60	5,30
Même vin avec 6 gr. d'acide tartrique . .	8.50	8.85	5,95	5,50	5,75

Chacun des résultats mentionnés, fut pour nous l'occasion d'expériences de nombreuses fois renouvelées.

CONCLUSION

De l'examen du tableau précédent et des critiques que nous avons formulées au sujet des principales méthodes que nous avons examinées, nous sommes conduit à la conclusion suivante : seules les méthodes par évaporation donnent des résultats à peu près constants, tandis que, au contraire, les méthodes par précipitation donnent des résultats beaucoup plus variables.

Avec ces dernières, lorsque la proportion d'acide tartrique dépasse une certaine valeur, les résultats n'augmentent plus, proportionnellement à la teneur en acide tartrique. Ces méthodes doivent donc être rejetées.

Parmi les méthodes par évaporation, celle préconisée par Magnier de la Source nous a donné des résultats remarquablement exacts : mais pour appliquer cette méthode, il est nécessaire d'opérer avec beaucoup de précaution; en particulier, pour avoir une bonne cristallisation de bitartrate, il faut avoir soin de ne pas trop évaporer, il suffit d'obtenir un sirop semi-liquide.

Vu : *Le Président de la thèse,*
Th. Malosse,

Vu : *Le Doyen,*
Curtillet.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Alger, le 29 juin 1914.

Le Recteur,
E. Ardaillon.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Journal de Pharmacie et de Chimie.

Bulletin du Syncicat des Pharmaciens du Sud-Est.

Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux.

Annales de Chimie analytique.

Annales de Physique et Chimie.

Bulletin de la Société de Chimie de Paris.

Comptes rendus à l'Académie des Sciences.

Journal Fü Praktsiche Chimie.

Revue de Viticulture.

Revue scientifique rose.

Moniteur scientifique de Quesnevelle.

Iahresbeicht Fü Chemica.

Fleurant. — Manuel d'analyse chimique.

Villiers et Collin. — Altérations et falsifications des substances alimentaires.

Denigés. — Précis d'analyse chimique.

Pasteur. — Etude sur les vins.

Tarbouriech. — Technique des analyses chimiques.

Blarez. — Vins et Spiritueux.

Armand Gautier. — Sophistication et analyse des vins.

Girard. — Analyses des matières alimentaires.

Goupil. — Tableau synoptique pour l'analyse des vins.

G. Halphon. — *Annales de chimie analytique* (Etude sur

la recherche de la fraude des vins).

Kulisch. — Analyse chimique des vins.

Ross. — Analyse des vins.

Post et Neumann. — Traité complet d'analyses chimiques.

Neubauer Zeitschrift Für Analytische Chemica.

Bolle. — Chimica pharmaceutica.

Maghier de la source. — Analyse des vins.

Haas Zeitsch Nahrungs.

Astruc et Mahon. — Société chimique de Paris et *Annales de chimie analytique.*

Berthelot et Fleurieu. — *Annales de chimie et de physique.*

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Introduction 7

Chapitre Premier. — Existence de l'acide tartrique dans le vin. — Utilité de son dosage... 13

Chapitre II. — Les différents dosages de l'acide tartrique dans le vin..... 29

Chapitre III. — Critiques et expérimentation des procédés de dosage de l'acide tartrique..... 43

Conclusion..... 55

Index bibliographique..... 57

PAPETERIE BACONNIER